

05.10.2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

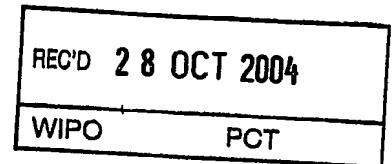
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2003年10月21日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2003-360774  
[ST. 10/C]: [JP2003-360774]

出 願 人  
Applicant(s): 和光純薬工業株式会社

CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT

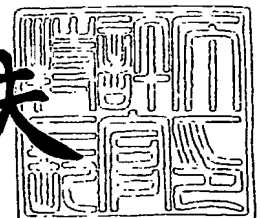
PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

BEST AVAILABLE COPY

2004年 6月16日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫

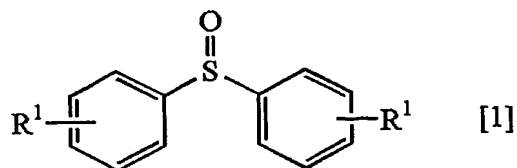


【書類名】 特許願  
【整理番号】 F-1552  
【あて先】 特許庁長官殿  
【発明者】  
    【住所又は居所】 埼玉県川越市大字的場 1 6 3 3 和光純薬工業株式会社 化成品  
                        研究所内  
    【氏名】 角野 元重  
【発明者】  
    【住所又は居所】 埼玉県川越市大字的場 1 6 3 3 和光純薬工業株式会社 化成品  
                        研究所内  
    【氏名】 深沢 和仁  
【発明者】  
    【住所又は居所】 埼玉県川越市大字的場 1 6 3 3 和光純薬工業株式会社 化成品  
                        研究所内  
    【氏名】 今關 重明  
【発明者】  
    【住所又は居所】 埼玉県川越市大字的場 1 6 3 3 和光純薬工業株式会社 東京工  
                        場内  
    【氏名】 渡辺 哲也  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000252300  
    【氏名又は名称】 和光純薬工業株式会社  
    【代表者】 池添 太  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 006035  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 要約書 1

## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項 1】

## 一般式 [1]



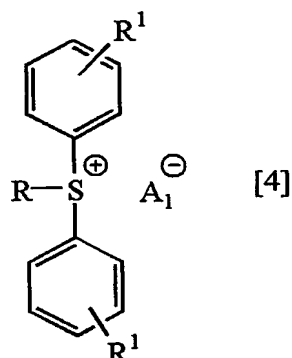
(式中、2つの  $\text{R}^1$  は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ハロ低級アルキル基、アルコキシ基、アシル基、ヒドロキシ基、アミノ基、ニトロ基又はシアノ基を表す。) で示されるジアリールスルホキシドと一般式 [2]

## RMgX [2]

(式中、R は、ハロゲン原子、アルキル基、ハロ低級アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、N-アルキルカルバモイル基及びカルバモイル基から選ばれる置換基を有していてもよいアリール基を表し、当該置換基は上記一般式 [1] に於ける  $\text{R}^1$  で示される置換基とは異なるものであり、X はハロゲン原子を表す。) で示されるアリールグリニャール試薬とを、当該ジアリールスルホキシドに対して 3 ~ 7.5 当量の、酸素に対して親和性の高い活性化剤共存下に反応させた後、一般式 [3]

HA<sub>1</sub> [3]

(式中、A<sub>1</sub> は強酸残基を表す。) で示される強酸又はその塩を反応させることを特徴とする、一般式 [4]



(式中、R、 $\text{R}^1$  及び A<sub>1</sub> は前記に同じ。) で示されるトリアリールスルホニウム塩の製造法。

## 【請求項 2】

酸素に対して親和性の高い活性化剤が、ハロゲノトリオルガノシラン、請求項 1 に記載の製造法。

## 【請求項 3】

酸素に対して親和性の高い活性化剤が、ハロゲノトリアルキルシランである、請求項 1 に記載の製造法。

## 【請求項 4】

酸素に対して親和性の高い活性化剤が、クロロトリメチルシランである、請求項 1 に記載の製造法。

## 【請求項 5】

酸素に対して親和性の高い活性化剤の使用量が、一般式 [2] で示されるアリールグリニャール試薬に対して 1.2 ~ 3 当量である、請求項 1 に記載の製造法。

## 【請求項 6】

A<sub>1</sub> で示される強酸残基が、一般式 [5]

$\text{HX}_1$  [5]

(式中、 $\text{X}_1$  はハロゲン原子を表す。) で示されるハロゲン化水素酸、一般式 [6]

$\text{R}^2\text{-SO}_3\text{H}$  [6]

(式中、 $\text{R}^2$  は、ハロゲン原子を有していてもよい、アルキル基、アリール基若しくはアラルキル基又はカンファー基を表す。) で示されるスルホン酸又は一般式 [7]

$\text{HM}_1\text{Fn}$  [7]

(式中、 $\text{M}_1$  は半金属原子を表し、 $n$  は 4 又は 6 である。) で示される無機強酸由来のアニオンである、請求項 1 に記載の製造法。

【請求項 7】

$\text{X}_1$  が塩素原子又は臭素原子である、請求項 6 に記載の製造法。

【請求項 8】

$\text{M}_1$  で示される半金属原子が、ホウ素原子、リン原子、ヒ素原子又はアンチモン原子である、請求項 6 に記載の製造法。

## 【書類名】明細書

## 【発明の名称】トリアリールスルホニウム塩の製造法

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、レジスト用酸発生剤或いは光カチオン性重合開始剤として有用な、カチオン部の3つの芳香環のうち1つの芳香環のみ構造が異なるトリアリールスルホニウム塩の新規製造法に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

トリアリールスルホニウム塩は、半導体製造分野のフォトリソグラフィ工程に於いて光酸発生剤として広く用いられている。

## 【0003】

これらのトリアリールスルホニウム塩は、トリアリールスルホニウム ハライド（例えばクロライド、ブロマイド等。）を中間体として様々なカウンターアニオンへ容易に交換可能である。

## 【0004】

トリアリールスルホニウム ブロマイドの合成法としては、例えば(1)ジアリールスルホキシドとGrignard試薬とを反応させる方法（例えば非特許文献1、非特許文献2等参照。）、(2)ジアリールスルホキシドと芳香族炭化水素を塩化アルミニウムの存在下で縮合反応させる方法（例えば非特許文献3参照。）、(3)ジアリールジクロルスルフィドと芳香族炭化水素とを塩化アルミニウムの存在下で反応させる方法（例えば非特許文献4参照。）、(4)ジアリールスルフィドとジアリールヨードニウム塩を反応させる方法（例えば非特許文献5参照。）等が知られている。

## 【0005】

しかし、これらの方法は、例えば高温下での過酷な条件（例えば加熱還流操作、熔融反応等。）を必要とする、亜硫酸ガスを発生する、大量のアルミニウム廃液を排出する等の問題点を有している。

## 【0006】

そこで、ジアリールスルホキシドとアリールグリニャール試薬とを、アルキル化剤としてトリエチルオキシニウム テトラフルオロボレート ( $\text{Et}_3\text{O} \cdot \text{BF}_4$ ) を共存させることにより、穏和な条件下で反応させる方法（例えば非特許文献6参照。）が提案されている。しかし、この方法で使用される  $\text{Et}_3\text{O} \cdot \text{BF}_4$  は高価であるばかりか不安定な化合物であり、また人体に有害であるため操作及び取扱いが困難である等の問題点を有している。また、この方法により目的のトリアリールスルホニウム塩を合成する際に、副生成物としてカチオン部の異なる構造を有するスルホニウム塩を含むか否かについては何ら開示されていない。

## 【0007】

この問題を解決するために、 $\text{Et}_3\text{O} \cdot \text{BF}_4$  の代わりに、活性化剤としてクロロトリメチルシラン ( $\text{TMSCl}$ ) を共存させてトリアリールスルホニウム塩を合成する方法（例えば特許文献1参照。）が提案されている。しかし、この方法はカチオン部の3つの芳香環が同一であるスルホニウム塩の合成法としては好ましいものであるが、ジアリールスルホキシド（2つのアリール基は同じ構造を有する。）に、当該ジアリールスルホキシドのアリール基とは構造の異なるアリール基を導入する方法として利用した場合、これにより得られるスルホニウム塩の3つの芳香環の組合せとは異なる芳香環の組合せからなる2種類の副生成物が生成するという問題点を有している。

## 【0008】

特に、トリアリールスルホニウム塩をレジスト用酸発生剤として用いる場合には、副生成物の共存は、例えばパターン形成、感度等に影響を及ぼすため好ましくなく、しかも、これを改良するのは難しいという問題点を有している。

## 【0009】

このような状況下、トリアリールスルホニウム塩の3つの芳香環のうち1つの芳香環のみ異なる構造を有するトリアリールスルホニウム塩を副生成物を生ずることなく、効率よく高収率で製造し得る方法の開発が望まれている現状にある。

## 【0010】

【特許文献1】特許第3163615号公報

【非特許文献1】B.S.Wildi, S.W.Taylor and H.A.Portratz, Journal of the American Chemical Society, Vol.73, p.1965(1951)

【非特許文献2】J.L.Dektar and N.P.Hacker, Journal of the American Chemical Society, Vol.112, No.16, p.6004(1990)

【非特許文献3】G.H.Wiegand and W.E.McEwen, The Journal of Organic chemistry, Vol.33, No.7, p.2671(1968)

【非特許文献4】G.Dougherty and P.D.Hammond, Journal of the American Chemical Society, Vol.61, p.80(1939)

【非特許文献5】J.V.Crivello and J.H.W.Lam, The Journal of Organic Chemistry, Vol.43, No.15, p.3055(1978)

【非特許文献6】Kenneth K.Andersen and Nicholas E.Papanikolaou, Tetrahedron Letters, No.45, p.5445(1966)

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0011】

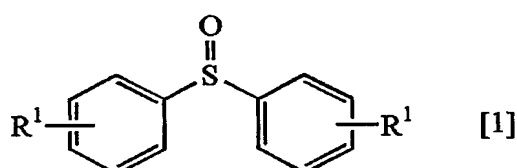
本発明は上記した如き状況に鑑みなされたもので、カチオン部の3つの芳香環のうち1つの芳香環のみが構造の異なるトリアリールスルホニウム塩（以下、本発明に係るトリアリールスルホニウム塩と略記する。）を、副生成物を生ずることなく、効率よく高収率で製造し得る方法を提供することを課題とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0012】

本発明は、上記課題を解決する目的でなされたものであり、一般式〔1〕

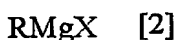
## 【0013】



## 【0014】

（式中、2つの $R^1$ は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ハロ低級アルキル基、アルコキシ基、アシル基、ヒドロキシ基、アミノ基、ニトロ基又はシアノ基を表す。）で示されるジアリールスルホキシドと一般式〔2〕

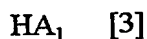
## 【0015】



## 【0016】

（式中、Rは、ハロゲン原子、アルキル基、ハロ低級アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、N-アルキルカルバモイル基及びカルバモイル基から選ばれる置換基を有していてもよいアリール基を表し、当該置換基は上記一般式〔1〕に於ける $R^1$ とは異なるものであり、Xはハロゲン原子を表す。）で示されるアリールグリニャール試薬とを、当該ジアリールスルホキシドに対して3～7.5当量の、酸素に対して親和性の高い活性化剤共存下に反応させた後、一般式〔3〕

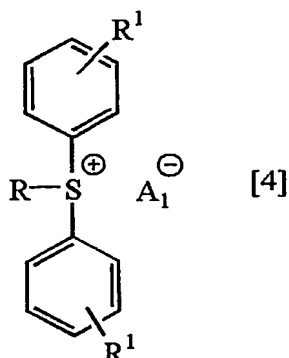
## 【0017】



## 【0018】

(式中、 $A_1$  は強酸残基を表す。) で示される強酸又はその塩を反応させることを特徴とする、一般式 [4]

## 【0019】



## 【0020】

(式中、 $R$ 、 $R^1$  及び  $A_1$  は前記に同じ。) で示されるトリアリールスルホニウム塩の製造法、の発明である。

## 【発明の効果】

## 【0021】

本発明のトリアリールスルホニウム塩の製造法は、酸素原子に対して親和性の強い活性化剤をこれまで用いられてきた量以上に使用することにより、従来法が有していた、例えば高温下での過酷な条件(例えば加熱還流操作、溶融反応等。)を必要とする、亜硫酸ガスを発生する、大量のアルミニウム廃液を排出する、カチオン部の3つの芳香環が同一のスルホニウム塩しか合成できない、不純物として副生成物を含有する等の問題点を有することなく、効率よく高収率で目的とするスルホニウム塩を製造し得る。このような効果は、本発明に於いて使用される酸素原子に対して親和性の高い活性化剤の使用量を大幅に増加させることにより生じたものであり、全く予測し得ないことであった。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0022】

一般式 [1] に於いて、 $R^1$  で示されるハロゲン原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

## 【0023】

$R^1$  で示されるアルキル基としては、直鎖状、分枝状或いは環状の何れでもよく、通常、炭素数1~12、好ましくは1~6のものが挙げられ、具体的には、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、*sec*-ペンチル基、*tert*-ペンチル基、ネオペンチル基、2-メチルブチル基、1-エチルプロピル基、*n*-ヘキシル基、イソヘキシル基、*sec*-ヘキシル基、*tert*-ヘキシル基、ネオヘキシル基、2-メチルペンチル基、1,2-ジメチルブチル基、1-エチルブチル基、*n*-ヘプチル基、イソヘプチル基、*sec*-ヘプチル基、*tert*-ヘプチル基、ネオヘプチル基、*n*-オクチル基、イソオクチル基、*sec*-オクチル基、*tert*-オクチル基、ネオオクチル基、*n*-ノニル基、イソノニル基、*sec*-ノニル基、*tert*-ノニル基、ネオノニル基、*n*-デシル基、イソデシル基、*sec*-デシル基、*tert*-デシル基、ネオデシル基、*n*-ウンデシル基、イソウンデシル基、*sec*-ウンデシル基、*tert*-ウンデシル基、ネオウンデシル基、*n*-ドデシル基、イソドデシル基、*sec*-ドデシル基、*tert*-ドデシル基、ネオドデシル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、2-シクロヘキシルエチル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基、シクロウンデシル基、シクロドデシル基等が挙げられる。

## 【0024】

$R^1$  で示されるハロ低級アルキル基としては、アルキル基の水素原子の一部又は全部が

ハロゲン化（例えばフッ素化、塩素化、臭素化、ヨウ素化等。）されたものが挙げられ、直鎖状、分枝状或いは環状の何れでもよく、通常炭素数 1～4、好ましくは 1～2 のものが挙げられ、具体的には、例えばフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、クロロメチル基、ジクロロメチル基、トリクロロメチル基、プロモメチル基、ジプロモメチル基、トリプロモメチル基、ヨードメチル基、ジヨードメチル基、トリヨードメチル基、ペンタフルオロエチル基、ペンタクロロエチル基、ペンタプロモエチル基、ペンタヨードエチル基、ヘプタフルオロプロピル基、ヘプタクロロプロピル基、ヘプタプロモプロピル基、ヘプタヨードプロピル基、ノナフルオロブチル基、ノナクロロブチル基、ノナプロモブチル基、ノナヨードブチル基等が挙げられる。

#### 【0025】

R<sup>1</sup> で示されるアルコキシ基としては、直鎖状、分枝状或いは環状の何れでもよく、通常炭素数 1～8、好ましくは 1～6 のものが挙げられ、具体的には、例えばメトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、n-ペンチルオキシ基、イソペンチルオキシ基、sec-ペンチルオキシ基、tert-ペンチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、n-ヘキシルオキシ基、イソヘキシルオキシ基、sec-ヘキシルオキシ基、tert-ヘキシルオキシ基、ネオヘキシルオキシ基、n-ヘプチルオキシ基、イソヘプチルオキシ基、sec-ヘプチルオキシ基、tert-ヘプチルオキシ基、ネオヘプチルオキシ基、n-オクチルオキシ基、イソオクチルオキシ基、sec-オクチルオキシ基、tert-オクチルオキシ基、ネオオクチルオキシ基、シクロプロポキシ基、シクロブトキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、シクロヘプチルオキシ基、シクロオクチルオキシ基等が挙げられる。

#### 【0026】

R<sup>1</sup> で示されるアシル基としては、通常炭素数 1～16 のカルボン酸由来のものが挙げられ、具体的には、例えばホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、バレリル基、イソバレリル基、ピバロイル基、ヘキサノイル基、ヘプタノイル基、オクタノイル基、ノナノイル基、デカノイル基、ウンデカノイル基、ラウロイル基、ミリストイル基、パルミトイル基、シクロヘキシルカルボニル基等の脂肪族カルボン酸由来のもの、例えばベンゾイル基、ナフトイル基、トルオイル基等の芳香族カルボン酸由来のもの等が挙げられる。

#### 【0027】

一般式 [2] に於いて、R で示される、ハロゲン原子、アルキル基、ハロ低級アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、N-アルキルカルバモイル基及びカルバモイル基から選ばれる置換基を有していてもよいアリール基のアリール基としては、通常炭素数 6～14、好ましくは 6～10 のものが挙げられ、具体的には、例えばフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基等が挙げられる。

#### 【0028】

R で示されるハロゲン原子、アルキル基、ハロ低級アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、N-アルキルカルバモイル基及びカルバモイル基から選ばれる置換基を有するアリール基の置換基として挙げられる、ハロゲン原子、アルキル基、ハロ低級アルキル基及びアルコキシ基としては、一般式 [1] に於ける R<sup>1</sup> で示されるこれらの置換基の例示と同様のものが挙げられる。

#### 【0029】

R で示されるハロゲン原子、アルキル基、ハロ低級アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、N-アルキルカルバモイル基及びカルバモイル基から選ばれる置換基を有するアリール基の置換基として挙げられるアルキルチオ基としては、上記 R で示される置換基を有していてもよいアリール基の置換基として挙げられるアルコキシ基の酸素原子が硫黄原子で置換されたものが挙げられ、直鎖状、分枝状或いは環状の何れでもよく、通常炭素数 1～8、好ましくは 1～6 のものが挙げられ、具体的には、例えばメチルチオ基、エチルチオ基、n-プロピルチオ基、イソプロピルチオ基、n-ブチルチオ基、イソブチルチオ基、sec-ブチルチオ基、tert-ブチルチオ基、n-ペンチルチオ基、イソペンチルチオ基、sec-



ペンチルチオ基、tert-ペンチルチオ基、ネオペンチルチオ基、2-メチルブチルチオ基、1-エチルプロピルチオ基、n-ヘキシルチオ基、イソヘキシルチオ基、sec-ヘキシルチオ基、tert-ヘキシルチオ基、ネオヘキシルチオ基、2-メチルペンチルチオ基、3-メチルペンチルチオ基、1,2-ジメチルブチルチオ基、2,2-ジメチルブチルチオ基、1-エチルブチルチオ基、2-エチルブチルチオ基、n-ヘブチルチオ基、イソヘブチルチオ基、sec-ヘブチルチオ基、tert-ヘブチルチオ基、ネオヘブチルチオ基、n-オクチルチオ基、イソオクチルチオ基、sec-オクチルチオ基、tert-オクチルチオ基、ネオオクチルチオ基、シクロプロピルチオ基、シクロブチルチオ基、シクロペンチルチオ基、シクロヘキシルチオ基、シクロヘブチルチオ基、シクロオクチルチオ基等が挙げられる。

## 【0030】

Rで示されるハロゲン原子、アルキル基、ハロ低級アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、N-アルキルカルバモイル基及びカルバモイル基から選ばれる置換基を有するアリール基の置換基として挙げられるN-アルキルカルバモイル基としては、カルバモイル基の水素原子の一部が、炭素数1～6の低級アルキル基で置換されたものが挙げられ、具体的には、例えばN-メチルカルバモイル基、N-エチルカルバモイル基、N-n-プロピルカルバモイル基、N-イソプロピルカルバモイル基、N-n-ブチルカルバモイル基、N-イソブチルカルバモイル基、N-tert-ブチルカルバモイル基、N-n-ペンチルカルバモイル基、N-イソペンチルカルバモイル基、N-tert-ペンチルカルバモイル基、N-n-ヘキシルカルバモイル基、N-イソヘキシルカルバモイル基、N-tert-ヘキシルカルバモイル基等が挙げられる。

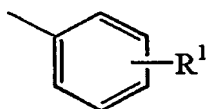
## 【0031】

Xで示されるハロゲン原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、中でも、例えばフッ素原子、塩素原子が好ましく、就中、フッ素原子がより好ましい。

## 【0032】

尚、一般式[1]に於ける $R^1$ で示される置換基と一般式[2]に於けるRで示される置換基を有していてもよいアリール基の置換基は異なるものである。また、一般式[1]の部分構造である

## 【0033】



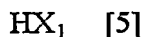
## 【0034】

と一般式[2]に於けるRのどちらか一方がフェニル基であってもよい。

## 【0035】

一般式[3]に於いて、 $A_1$ で示される強酸残基としては、一般式[5]

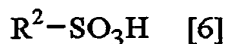
## 【0036】



## 【0037】

(式中、 $X_1$ はハロゲン原子を表す。)で示されるハロゲン化水素酸由来のもの、一般式[6]

## 【0038】



## 【0039】

(式中、 $R^2$ は、ハロゲン原子を有していてもよい、アルキル基、アリール基若しくはアラルキル基又はカンファー基を表す。)で示されるスルホン酸由来のもの、一般式[7]

## 【0040】

HM<sub>1</sub>F<sub>n</sub> [7]

## 【0041】

(式中、M<sub>1</sub> は半金属原子を表し、n は4又は6である。)で示される無機強酸由来のもの等が挙げられる。

## 【0042】

一般式[5]に於いて、X<sub>1</sub>で示されるハロゲン原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、中でも、例えば塩素原子、臭素原子が好ましく、就中、臭素原子がより好ましい。

## 【0043】

一般式[6]に於いて、R<sup>2</sup>で示される、ハロゲン原子を有していてもよいアルキル基のアルキル基としては、直鎖状、分枝状或いは環状の何れでもよく、通常炭素数1~29、好ましくは炭素数1~18、より好ましくは炭素数1~8のものが挙げられ、具体的には、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、sec-ペンチル基、tert-ペンチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、イソヘキシル基、sec-ヘキシル基、tert-ヘキシル基、ネオヘキシル基、n-ヘプチル基、イソヘプチル基、sec-ヘプチル基、tert-ヘプチル基、ネオヘプチル基、n-オクチル基、イソオクチル基、sec-オクチル基、tert-オクチル基、ネオオクチル基、n-ノニル基、イソノニル基、sec-ノニル基、tert-ノニル基、ネオノニル基、n-デシル基、イソデシル基、sec-デシル基、tert-デシル基、ネオデシル基、n-ウンデシル基、イソウンデシル基、sec-ウンデシル基、tert-ウンデシル基、ネオウンデシル基、n-ドデシル基、イソドデシル基、sec-ドデシル基、tert-ドデシル基、ネオドデシル基、n-トリデシル基、イソトリデシル基、sec-トリデシル基、tert-トリデシル基、ネオトリデシル基、n-テトラデシル基、イソテトラデシル基、sec-テトラデシル基、tert-テトラデシル基、ネオテトラデシル基、n-ペンタデシル基、イソペンタデシル基、sec-ペンタデシル基、tert-ペンタデシル基、ネオペンタデシル基、n-ヘキサデシル基、イソヘキサデシル基、sec-ヘキサデシル基、tert-ヘキサデシル基、ネオヘキサデシル基、n-ヘプタデシル基、イソヘプタデシル基、sec-ヘプタデシル基、tert-ヘプタデシル基、ネオヘプタデシル基、n-オクタデシル基、イソオクタデシル基、sec-オクタデシル基、tert-オクタデシル基、ネオオクタデシル基、n-ノナデシル基、イソノナデシル基、sec-ノナデシル基、tert-ノナデシル基、ネオノナデシル基、n-イコシル基、イソイコシル基、sec-イコシル基、tert-イコシル基、ネオイコシル基、n-ヘンイコシル基、イソヘンイコシル基、sec-ヘンイコシル基、tert-ヘンイコシル基、ネオイコシル基、n-ドコシル基、イソドコシル基、sec-ドコシル基、tert-ドコシル基、ネオドコシル基、n-トリコシル基、イソトリコシル基、sec-トリコシル基、tert-トリコシル基、ネオトリコシル基、n-テトラコシル基、イソテトラコシル基、sec-テトラコシル基、tert-テトラコシル基、ネオテトラコシル基、n-ペンタコシル基、イソペンタコシル基、sec-ペンタコシル基、tert-ペンタコシル基、ネオペンタコシル基、n-ヘキサコシル基、イソヘキサコシル基、sec-ヘキサコシル基、tert-ヘキサコシル基、ネオヘキサコシル基、n-ヘプタコシル基、イソヘプタコシル基、sec-ヘプタコシル基、tert-ヘプタコシル基、ネオヘプタコシル基、n-オクタコシル基、イソオクタコシル基、sec-オクタコシル基、tert-オクタコシル基、ネオオクタコシル基、n-ノナコシル基、イソノナコシル基、sec-ノナコシル基、tert-ノナコシル基、ネオノナコシル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基、シクロウンデシル基、シクロドデシル基、シクロトリデシル基、シクロテトラデシル基、シクロペンタデシル基、シクロヘキサデシル基、シクロヘプタデシル基、シクロオクタデシル基、シクロノナデシル基、シクロイコシル基、シクロヘンイコシル基、シクロドコシル基、シクロトリコシル基、シクロテトラコシル基、シクロペンタコシル基、シクロヘキサコシル基、シクロヘプタコシル基、シクロオクタコシル基、シクロノナコシル基等が挙げられる。

## 【0044】

$R^2$  で示される、ハロゲン原子を有していてもよいアリール基のアリール基としては、通常炭素数 6～16、好ましくは炭素数 6～14 のものが挙げられ、具体的には、例えばフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、ピレニル基等が挙げられる。

## 【0045】

$R^2$  で示される、ハロゲン原子を有していてもよいアラルキル基のアラルキル基としては、通常炭素数 7～15、好ましくは炭素数 7～10 のものが挙げられ、具体的には、例えばベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基、フェニルブチル基、1-メチル-3-フェニルプロピル基、フェニルペンチル基、フェニルヘキシル基、フェニルヘプチル基、フェニルオクチル基、フェニルノニル基等が挙げられる。

## 【0046】

$R^2$  で示される、ハロゲン原子を有する、アルキル基、アリール基及びアラルキル基とは、上記アルキル基、アリール基及びアラルキル基中の水素原子の一部又は全部がハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等。）で置換されたものである。

## 【0047】

具体的には、アルキル基に於いては、全ての水素原子がハロゲン原子で置換されたもの又は通常 1～30 個、好ましくは 1～16 個の水素原子がハロゲン原子で置換されたものが挙げられ、中でも全ての水素原子がハロゲン原子で置換されたものが好ましい。

## 【0048】

アリール基に於いては、その環中の 1～5 個、好ましくは 3～5 個の水素原子がハロゲン原子で置換されたものが挙げられ、中でも、その環中の全ての水素原子がハロゲン原子で置換されたものが好ましい。

## 【0049】

アラルキル基に於いては、そのアルキル基部分の水素原子及び／又はアリール基部分の水素原子がハロゲン原子で置換されたものが挙げられ、アルキル基部分については全部又は一部の水素原子が置換されたものが含まれ、アリール基部分についてはその環中の 1～5 個、好ましくは 5 個の水素原子が置換されたものが挙げられる。

## 【0050】

$R^2$  で示される、ハロゲン原子を有していてもよい、アルキル基、アリール基又はアラルキル基は、ハロゲン原子以外に更に置換基を有していてもよく、当該置換基としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基等の炭素数 1～4 の低級アルキル基、例えばフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、クロロメチル基、ジクロロメチル基、トリクロロメチル基、プロモメチル基、ジプロモメチル基、トリプロモメチル基、ヨードメチル基、ジヨードメチル基、トリヨードメチル基、トリフルオロエチル基、トリクロロエチル基、トリプロモエチル基、トリヨードエチル基、ペンタフルオロエチル基、ペンタクロロエチル基、ペンタプロモエチル基、ペンタヨードエチル基、ヘプタフルオロプロピル基、ヘプタクロロプロピル基、ヘプタプロモプロピル基、ヘプタヨードプロピル基、ノナフルオロブチル基、ノナクロロブチル基、ノナプロモブチル基、ノナヨードブチル基等の炭素数 1～4 のハロ低級アルキル基、例えばメトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基等の炭素数 1～4 の低級アルコキシ基等が挙げられる。

## 【0051】

一般式 [7] に於いて、 $M_1$  で示される半金属原子としては、例えばホウ素原子、ケイ素原子、リン原子、ヒ素原子、アンチモン原子等が挙げられ、中でも、例えばホウ素原子、リン原子、ヒ素原子、アンチモン原子等が好ましく、就中、例えばホウ素原子、リン原子等がより好ましい。

## 【0052】

本発明に使用される、酸素に対して親和性の高い活性化剤としては、例えばハロゲノトリオルガノシラン、トリオルガノホスフィン、トリオルガノホスフェート等が挙げられ、より具体的には、例えばクロロトリメチルシラン、クロロトリエチルシラン、クロロジメチルシクロヘキシルシラン、クロロイソプロピルジメチルシラン、クロロジメチル-tert-ブチルシラン、クロロジメチル2-(2,3-ジメチル)ブチルシラン、クロロトリイソプロピルシラン、クロロジメチルフェニルシラン、プロモトリメチルシラン等のハロゲノトリオルガノシラン類、例えばトリフェニルホスフィン、トリn-ブチルホスフィン、トリn-ヘキシルホスフィン、トリn-オクチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、ジエチルフェニルホスフィン、ジシクロヘキシルフェニルホスフィン、メチルジフェニルホスフィン、エチルジフェニルホスフィン、ジフェニル-n-プロピルホスフィン、イソプロピルジフェニルホスフィン、トリ(2-メチルフェニル)ホスフィン、トリ(3-メチルフェニル)等のトリオルガノホスフィン類、例えばトリ-n-メチルホスフェート、トリ-n-エチルホスフェート、トリ-n-ブチルホスフェート、トリ-n-アミルホスフェート、トリ-n-オクチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリトリルホスフェート等のトリオルガノホスフェート類が挙げられ、中でも、ハロゲノトリアルキルシランが好ましく、就中、クロロトリメチルシランがより好ましい。

#### 【0053】

一般式[1]で示されるジアリールスルホキシドの好ましい具体例としては、例えばジフェニルスルホキシド、ビス(4-メチルフェニル)スルホキシド、ビス(3-メチルフェニル)スルホキシド、ビス(2-メチルフェニル)スルホキシド、ビス(4-メトキシフェニル)スルホキシド、ビス(3-メトキシフェニル)スルホキシド、ビス(2-メトキシフェニル)スルホキシド、ビス(4-tert-ブチルフェニル)スルホキシド、ビス(4-トリフルオロメチルフェニル)スルホキシド、ビス(4-フルオロフェニル)スルホキシド、ビス(4-クロロフェニル)スルホキシド、ジナフチルスルホキシド、ビス(ヒドロキシフェニル)スルホキシド等が挙げられる。

#### 【0054】

一般式[2]で示されるアリールグリニャール試薬の好ましい具体例としては、例えば臭化フェニルマグネシウム、臭化4-メチルフェニルマグネシウム、臭化3-メチルフェニルマグネシウム、臭化2-メチルフェニルマグネシウム、臭化4-tert-ブチルフェニルマグネシウム、臭化4-シクロヘキシルフェニルマグネシウム、臭化4-メトキシフェニルマグネシウム、臭化3-メトキシフェニルマグネシウム、臭化4-n-ブトキシフェニルマグネシウム、臭化2-n-ブトキシフェニルマグネシウム、臭化4-tert-ブトキシフェニルマグネシウム、臭化4-シクロヘキシルオキシフェニルマグネシウム、臭化4-メチルチオフェニルマグネシウム、臭化2,4,6-トリメチルフェニルマグネシウム、臭化3,5-ジメチル-4-メトキシフェニルマグネシウム、臭化4-フルオロフェニルマグネシウム、臭化4-クロロフェニルマグネシウム、臭化4-トリフルオロメチルフェニルマグネシウム、臭化ナフチルマグネシウム、塩化フェニルマグネシウム、塩化4-メチルフェニルマグネシウム、塩化3-メチルフェニルマグネシウム、塩化2-メチルフェニルマグネシウム、塩化4-tert-ブチルフェニルマグネシウム、塩化4-シクロヘキシルフェニルマグネシウム、塩化4-メトキシフェニルマグネシウム、塩化3-メトキシフェニルマグネシウム、塩化4-n-ブトキシフェニルマグネシウム、塩化2-n-ブトキシフェニルマグネシウム、塩化4-tert-ブトキシフェニルマグネシウム、塩化4-シクロヘキシルオキシフェニルマグネシウム、塩化4-メチルチオフェニルマグネシウム、塩化2,4,6-トリメチルフェニルマグネシウム、塩化3,5-ジメチル-4-メトキシフェニルマグネシウム、塩化4-フルオロフェニルマグネシウム、塩化4-クロロフェニルマグネシウム、塩化4-トリフルオロメチルフェニルマグネシウム、塩化ナフチルマグネシウム等が挙げられる。

#### 【0055】

一般式[5]で示されるハロゲン化水素酸又はその塩の好ましい具体例としては、例えばフッ化水素酸、塩化水素酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸、これらの塩(例えばリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、ルビジウム塩、銀塩、セシウム塩等。)等が挙げられ、

中でも、例えば塩化水素酸、臭化水素酸等が好ましく、就中、臭化水素酸がより好ましい。

【0056】

一般式〔6〕で示されるスルホン酸又はその塩の好ましい具体例としては、例えばメタンスルホン酸、エタンスルホン酸、プロパンスルホン酸、ブタンスルホン酸、ペンタンスルホン酸、ヘキサンスルホン酸、ヘプタンスルホン酸、オクタンスルホン酸、ノナンスルホン酸、デカンスルホン酸、ウンデカンスルホン酸、ドデカンスルホン酸、トリデカンスルホン酸、テトラデカンスルホン酸、ペンタデカンスルホン酸、ヘキサデカンスルホン酸、ヘプタデカンスルホン酸、オクタデカンスルホン酸、ノナデカンスルホン酸、イコサンスルホン酸、ヘンイコサンスルホン酸、ドコサンスルホン酸、トリコサンスルホン酸、テトラコサンスルホン酸等のアルキルスルホン酸、例えばフルオロメタンスルホン酸、ジフルオロメタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、クロロメタンスルホン酸、ジクロロメタンスルホン酸、トリクロロメタンスルホン酸、プロモメタンスルホン酸、ジプロモメタンスルホン酸、トリプロモメタンスルホン酸、ヨードメタンスルホン酸、ジヨードメタンスルホン酸、トリヨードメタンスルホン酸、フルオロエタンスルホン酸、ジフルオロエタンスルホン酸、トリフルオロエタンスルホン酸、ペンタフルオロエタンスルホン酸、クロロエタンスルホン酸、ジクロロエタンスルホン酸、トリクロロエタンスルホン酸、ペンタクロロエタンスルホン酸、トリプロモエタンスルホン酸、ペンタプロモエタンスルホン酸、トリヨードエタンスルホン酸、ペンタヨードエタンスルホン酸、フルオロプロパンスルホン酸、トリフルオロプロパンスルホン酸、ヘプタフルオロプロパンスルホン酸、クロロプロパンスルホン酸、トリクロロプロパンスルホン酸、ヘプタクロロプロパンスルホン酸、プロモプロパンスルホン酸、トリプロモプロパンスルホン酸、ヘプタプロモプロパンスルホン酸、トリヨードプロパンスルホン酸、ヘプタヨードプロパンスルホン酸、トリフルオロブタンスルホン酸、ノナフルオロブタンスルホン酸、トリクロロブタンスルホン酸、ノナクロロブタンスルホン酸、トリプロモブタンスルホン酸、ノナプロモブタンスルホン酸、トリヨードブタンスルホン酸、ノナヨードブタンスルホン酸、トリフルオロペンタンスルホン酸、パーフルオロペンタンスルホン酸、トリクロロペンタンスルホン酸、パークロロペンタンスルホン酸、トリプロモペンタンスルホン酸、パープロモペンタンスルホン酸、トリヨードペンタンスルホン酸、パーヨードペンタンスルホン酸、トリフルオロヘキサンスルホン酸、パーフルオロヘキサンスルホン酸、トリクロロヘキサンスルホン酸、パークロロヘキサンスルホン酸、パープロモヘキサンスルホン酸、パーヨードヘキサンスルホン酸、トリフルオロヘプタンスルホン酸、パーフルオロヘプタンスルホン酸、トリクロロヘプタンスルホン酸、パークロロヘプタンスルホン酸、パープロモヘプタンスルホン酸、パーヨードヘプタンスルホン酸、トリフルオロオクタンスルホン酸、パーフルオロオクタンスルホン酸、トリクロロオクタンスルホン酸、パークロロオクタンスルホン酸、パープロモオクタンスルホン酸、パーヨードオクタンスルホン酸、トリフルオロノナンスルホン酸、パーフルオロノナンスルホン酸、トリクロロノナンスルホン酸、パークロロノナンスルホン酸、パープロモノナンスルホン酸、パーヨードノナンスルホン酸、トリフルオロデカンスルホン酸、パーフルオロデカンスルホン酸、トリクロロデカンスルホン酸、パークロロデカンスルホン酸、パープロモデカンスルホン酸、パーヨードデカンスルホン酸、トリフルオロウンデカンスルホン酸、パーフルオロウンデカンスルホン酸、トリクロロウンデカンスルホン酸、パークロロウンデカンスルホン酸、パープロモウンデカンスルホン酸、パーヨードウンデカンスルホン酸、トリフルオロドデカンスルホン酸、パーフルオロドデカンスルホン酸、トリクロロドデカンスルホン酸、パークロロドデカンスルホン酸、パープロモドデカンスルホン酸、パーヨードドデカンスルホン酸、トリフルオロトリデカンスルホン酸、パーフルオロトリデカンスルホン酸、トリクロロトリデカンスルホン酸、パークロロトリデカンスルホン酸、パープロモトリデカンスルホン酸、パーヨードトリデカンスルホン酸、トリフルオロテトラデカンスルホン酸、パーフルオロテトラデカンスルホン酸、トリクロロテトラデカンスルホン酸、パークロロテトラデカンスルホン酸、パープロモテトラデカンスルホン酸、パーヨードテトラデカンスルホン酸、トリフ

ルオロペンタデカンスルホン酸、パーフルオロペンタデカンスルホン酸、トリクロロペンタデカンスルホン酸、パークロロペンタデカンスルホン酸、パーブロモペンタデカンスルホン酸、パーヨードペンタデカンスルホン酸、パーフルオロヘキサデカンスルホン酸、パークロロヘキサデカンスルホン酸、パーブロモヘキサデカンスルホン酸、パーヨードヘキサデカンスルホン酸、パーフルオロヘプタデカンスルホン酸、パークロロヘプタデカンスルホン酸、パーブロモヘプタデカンスルホン酸、パーヨードヘプタデカンスルホン酸、パーフルオロオクタデカンスルホン酸、パークロロオクタデカンスルホン酸、パーブロモオクタデカンスルホン酸、パーヨードオクタデカンスルホン酸、パーフルオロノナデカンスルホン酸、パークロロノナデカンスルホン酸、パーブロモノナデカンスルホン酸、パーヨードノナデカンスルホン酸、パーフルオロイコサンスルホン酸、パークロロイコサンスルホン酸、パーブロモイコサンスルホン酸、パーヨードイコサンスルホン酸、パーフルオロヘンイコサンスルホン酸、パークロロヘンイコサンスルホン酸、パーブロモヘンイコサンスルホン酸、パーヨードヘンイコサンスルホン酸、パーフルオロドコサンスルホン酸、パークロロドコサンスルホン酸、パーブロモドコサンスルホン酸、パーヨードドコサンスルホン酸、パーフルオロトリコサンスルホン酸、パークロロトリコサンスルホン酸、パーブロモトリコサンスルホン酸、パーヨードトリコサンスルホン酸、パーフルオロテトラコンサンスルホン酸、パークロロテトラコンサンスルホン酸、パーブロモテトラコンサンスルホン酸、パーヨードテトラコンサンスルホン酸等のハロアルキルスルホン酸、例えばシクロペンタンスルホン酸、シクロヘキサンスルホン酸等のシクロアルキルスルホン酸、例えば2-フルオロシクロペンタンスルホン酸、2-クロロシクロペンタンスルホン酸、2-ブロモシクロペンタンスルホン酸、2-ヨードシクロペンタンスルホン酸、3-フルオロシクロペンタンスルホン酸、3-クロロシクロペンタンスルホン酸、3-ブロモシクロペンタンスルホン酸、3-ヨードシクロペンタンスルホン酸、3,4-ジフルオロシクロペンタンスルホン酸、3,4-ジクロロシクロペンタンスルホン酸、3,4-ジブロモシクロペンタンスルホン酸、3,4-ジヨードシクロペンタンスルホン酸、4-フルオロシクロヘキサンスルホン酸、4-クロロシクロヘキサンスルホン酸、4-ブロモシクロヘキサンスルホン酸、4-ヨードシクロヘキサンスルホン酸、2,4-ジフルオロシクロヘキサンスルホン酸、2,4-ジクロロシクロヘキサンスルホン酸、2,4-ジブロモシクロヘキサンスルホン酸、2,4-ジヨードシクロヘキサンスルホン酸、2,4,6-トリフルオロシクロヘキサンスルホン酸、2,4,6-トリクロロシクロヘキサンスルホン酸、2,4,6-トリブロモシクロヘキサンスルホン酸、2,4,6-トリヨードシクロヘキサンスルホン酸、テトラフルオロシクロヘキサンスルホン酸、テトラクロロシクロヘキサンスルホン酸、テトラブロモシクロヘキサンスルホン酸、テトラヨードシクロヘキサンスルホン酸等のハロゲン化シクロアルキルスルホン酸、例えばベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、アントラセンスルホン酸、フェナントレンスルホン酸、ピレンスルホン酸等の芳香族スルホン酸、例えば2-フルオロベンゼンスルホン酸、3-フルオロベンゼンスルホン酸、4-フルオロベンゼンスルホン酸、2-クロロベンゼンスルホン酸、3-クロロベンゼンスルホン酸、4-クロロベンゼンスルホン酸、2-ブロモベンゼンスルホン酸、3-ブロモベンゼンスルホン酸、4-ブロモベンゼンスルホン酸、2-ヨードベンゼンスルホン酸、4-ヨードベンゼンスルホン酸、2,4-ジフルオロベンゼンスルホン酸、2,6-ジフルオロベンゼンスルホン酸、2,4-ジクロロベンゼンスルホン酸、2,6-ジクロロベンゼンスルホン酸、2,4-ジブロモベンゼンスルホン酸、2,6-ジブロモベンゼンスルホン酸、2,4-ジヨードベンゼンスルホン酸、2,6-ジヨードベンゼンスルホン酸、2,4,6-トリフルオロベンゼンスルホン酸、3,4,5-トリフルオロベンゼンスルホン酸、2,4,6-トリクロロベンゼンスルホン酸、3,4,5-トリクロロベンゼンスルホン酸、2,4,6-トリブロモベンゼンスルホン酸、3,4,5-トリブロモベンゼンスルホン酸、2,4,6-トリヨードベンゼンスルホン酸、3,4,5-トリヨードベンゼンスルホン酸、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸、ペンタクロロベンゼンスルホン酸、ペンタブロモベンゼンスルホン酸、ペンタヨードベンゼンスルホン酸、フルオロナフタレンスルホン酸、クロロナフタレンスルホン酸、ブロモナフタレンスルホン酸、ヨードナフタレンスルホン酸、フルオロアントラセンスルホン酸、クロロアントラセンスルホン酸、ブロモアントラセンスルホン酸、ヨードアントラセンスルホン酸等のハロゲン化芳香族ス

ルホン酸、例えばp-トルエンスルホン酸、4-イソプロピルベンゼンスルホン酸、3,5-ビス(トリメチル)ベンゼンスルホン酸、3,5-ビス(イソプロピル)ベンゼンスルホン酸、2,4,6-トリス(トリメチル)ベンゼンスルホン酸、2,4,6-トリス(イソプロピル)ベンゼンスルホン酸等のアルキル芳香族スルホン酸、例えば2-トリフルオロメチルベンゼンスルホン酸、2-トリクロロメチルベンゼンスルホン酸、2-トリプロモメチルベンゼンスルホン酸、2-トリヨードメチルベンゼンスルホン酸、3-トリフルオロメチルベンゼンスルホン酸、3-トリクロロメチルベンゼンスルホン酸、3-トリプロモメチルベンゼンスルホン酸、3-トリヨードメチルベンゼンスルホン酸、4-トリフルオロメチルベンゼンスルホン酸、4-トリクロロメチルベンゼンスルホン酸、4-トリプロモメチルベンゼンスルホン酸、4-トリヨードメチルベンゼンスルホン酸、2,6-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホン酸、2,6-ビス(トリクロロメチル)ベンゼンスルホン酸、2,6-ビス(トリプロモメチル)ベンゼンスルホン酸、2,6-ビス(トリヨードメチル)ベンゼンスルホン酸、3,5-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホン酸、3,5-ビス(トリクロロメチル)ベンゼンスルホン酸、3,5-ビス(トリプロモメチル)ベンゼンスルホン酸、3,5-ビス(トリヨードメチル)ベンゼンスルホン酸等のハロゲン化アルキル芳香族スルホン酸、例えばベンジルスルホン酸、フェネチルスルホン酸、フェニルプロピルスルホン酸、フェニルブチルスルホン酸、フェニルペンチルスルホン酸、フェニルヘキシルスルホン酸、フェニルヘプチルスルホン酸、フェニルオクチルスルホン酸、フェニルノニルスルホン酸等の芳香脂肪族スルホン酸、例えば4-フルオロフェニルメチルスルホン酸、4-クロロフェニルメチルスルホン酸、4-プロモフェニルメチルスルホン酸、4-ヨードフェニルメチルスルホン酸、テトラフルオロフェニルメチルスルホン酸、テトラクロロフェニルメチルスルホン酸、テトラプロモフェニルメチルスルホン酸、テトラヨードフェニルメチルスルホン酸、4-フルオロフェニルエチルスルホン酸、4-クロロフェニルエチルスルホン酸、4-プロモフェニルエチルスルホン酸、4-ヨードフェニルエチルスルホン酸、4-フルオロフェニルプロピルスルホン酸、4-クロロフェニルプロピルスルホン酸、4-プロモフェニルプロピルスルホン酸、4-ヨードフェニルプロピルスルホン酸、4-フルオロフェニルブチルスルホン酸、4-クロロフェニルブチルスルホン酸、4-プロモフェニルブチルスルホン酸、4-ヨードフェニルブチルスルホン酸等のハロゲン化芳香脂肪族スルホン酸、例えばカンファースルホン酸、アダマンタンカルボン酸等の脂環式スルホン酸、これらの塩(例えばリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、ルビジウム塩、銀塩、セシウム塩等。)等が挙げられる。

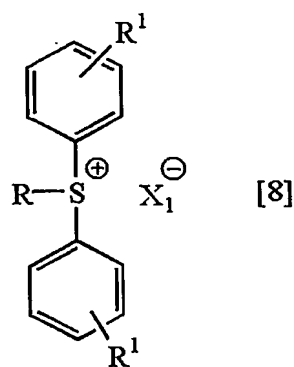
**【0057】**

一般式[7]で示される無機強酸又はその塩の好ましい具体例としては、例えばテトラフルオロホウ酸、テトラフルオロアルミン酸、テトラフルオロ鉄酸、テトラフルオロガリウム酸、ヘキサフルオロリン酸、ヘキサフルオロヒ素酸、ヘキサフルオロアンチモン酸、ヘキサフルオロケイ素酸、ヘキサフルオロニッケル酸、ヘキサフルオロチタン酸、ヘキサフルオロジルコン酸、これらの塩(例えば銀塩、カリウム塩、ナトリウム塩、リチウム塩等。)等が挙げられる。

**【0058】**

一般式[4]で示されるトリアリールスルホニウム塩は、より具体的には、例えば一般式[8]

**【0059】**

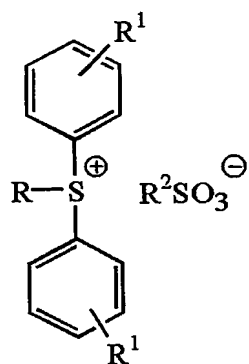


[8]

【0060】

(式中、R、R<sup>1</sup> 及び X<sub>1</sub> は前記に同じ。) で示されるもの (ハロゲン塩)、一般式 [9]

【0061】

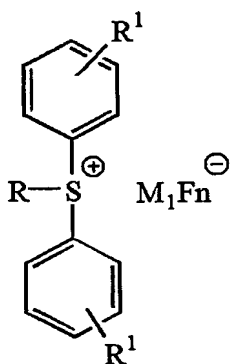


[9]

【0062】

(式中、R、R<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup> は前記に同じ。) で示されるもの (スルホン酸塩)、一般式 [10]

【0063】



[10]

【0064】

(式中、R、R<sup>1</sup>、M<sub>1</sub> 及び n は前記に同じ。) で示されるもの (無機強酸塩) 等として表される。

【0065】

一般式 [8] で示されるスルホニウム塩 (ハロゲン塩) の好ましい具体例としては、例えば 4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム プロマイド、3-メチルフェニルジフェニルスルホニウム プロマイド、2-メチルフェニルジフェニルスルホニウム プロマイド、4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム プロマイド、4-シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウム プロマイド、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム プロマイド、3-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム プロマイド、4-n-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム プロマイド、2-n-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム プロマイド、4-tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム プロマイド、4-t



ert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム プロマイド、4-メチルチオフェニルジフェニルスルホニウム プロマイド、2,4,6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム プロマイド、3,5-ジメチル-4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム プロマイド、4-フルオロフェニルジフェニルスルホニウム プロマイド、4-クロロフェニルジフェニルスルホニウム プロマイド、4-トリフルオロメチルフェニルジフェニルスルホニウム プロマイド、1-ナフチルジフェニルスルホニウム プロマイド、ビス(4-メチルフェニル)フェニルスルホニウム プロマイド、ビス(4-メトキシフェニル)フェニルスルホニウム プロマイド、ビス(4-tert-ブチルフェニル)フェニルスルホニウム プロマイド、ビス(4-トリフルオロメチルフェニル)フェニルスルホニウム プロマイド、ビス(4-フルオロフェニル)フェニルスルホニウム プロマイド、ビス(4-クロロフェニル)フェニルスルホニウム プロマイド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルスルホニウム プロマイド等が挙げられる。

#### 【0066】

一般式[9]で示されるスルホニウム塩(スルホン酸塩)の好ましい具体例としては、例えば4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム ノナフルオロブタンスルホネート、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロオクタンスルホネート、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム p-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、3-メチルフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、3-メチルフェニルジフェニルスルホニウム ノナフルオロブタンスルホネート、3-メチルフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロオクタンスルホネート、3-メチルフェニルジフェニルスルホニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート、3-メチルフェニルジフェニルスルホニウム p-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、2-メチルフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、2-メチルフェニルジフェニルスルホニウム ノナフルオロブタンスルホネート、2-メチルフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロオクタンスルホネート、2-メチルフェニルジフェニルスルホニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート、2-メチルフェニルジフェニルスルホニウム p-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム ノナフルオロブタンスルホネート、4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロオクタンスルホネート、4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート、4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム p-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、4-シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、4-シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウム ノナフルオロブタンスルホネート、4-シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロオクタンスルホネート、4-シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート、4-シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウム p-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム ノナフルオロブタンスルホネート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロオクタンスルホネート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム p-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、3-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、3-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム ノナフルオロブタンスルホネート、3-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロオクタンスルホネート、3-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート、3-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム p-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、4-n-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、4-n-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム ノナフルオロブタンスルホネート、

[illegible]

ナフチルジフェニルスルホニウム ノナフルオロブタンスルホネート、1-ナフチルジフェニルスルホニウム パーフルオロオクタンスルホネート、1-ナフチルジフェニルスルホニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート、1-ナフチルジフェニルスルホニウム p-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビス(4-メチルフェニル)フェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-メチルフェニル)フェニルスルホニウム ノナフルオロブタンスルホネート、ビス(4-メチルフェニル)フェニルスルホニウム パーフルオロオクタンスルホネート、ビス(4-メチルフェニル)フェニルスルホニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート、ビス(4-メチルフェニル)フェニルスルホニウム p-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビス(4-メトキシフェニル)フェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-メトキシフェニル)フェニルスルホニウム ノナフルオロブタンスルホネート、ビス(4-メトキシフェニル)フェニルスルホニウム パーフルオロオクタンスルホネート、ビス(4-メトキシフェニル)フェニルスルホニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート、ビス(4-メトキシフェニル)フェニルスルホニウム p-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)フェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)フェニルスルホニウム ノナフルオロブタンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)フェニルスルホニウム パーフルオロオクタンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)フェニルスルホニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)フェニルスルホニウム p-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビス(4-トリフルオロメチルフェニル)フェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-トリフルオロメチルフェニル)フェニルスルホニウム ノナフルオロブタンスルホネート、ビス(4-トリフルオロメチルフェニル)フェニルスルホニウム パーフルオロオクタンスルホネート、ビス(4-トリフルオロメチルフェニル)フェニルスルホニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート、ビス(4-トリフルオロメチルフェニル)フェニルスルホニウム p-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビス(4-フルオロフェニル)フェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-フルオロフェニル)フェニルスルホニウム ノナフルオロブタンスルホネート、ビス(4-フルオロフェニル)フェニルスルホニウム パーフルオロオクタンスルホネート、ビス(4-フルオロフェニル)フェニルスルホニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート、ビス(4-フルオロフェニル)フェニルスルホニウム p-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビス(4-クロロフェニル)フェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-クロロフェニル)フェニルスルホニウム ノナフルオロブタンスルホネート、ビス(4-クロロフェニル)フェニルスルホニウム パーフルオロオクタンスルホネート、ビス(4-クロロフェニル)フェニルスルホニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート、ビス(4-クロロフェニル)フェニルスルホニウム p-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルスルホニウム ノナフルオロブタンスルホネート、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルスルホニウム パーフルオロオクタンスルホネート、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルスルホニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルスルホニウム p-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート等が挙げられる。

#### 【0067】

一般式[10]で示されるスルホニウム塩(無機強酸塩)の好ましい具体例としては、例えば4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム パークロレート、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム テトラフルオロボレート、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアルセネート、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサチモネート、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム テトラフェニルボレート、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム テトラキス{3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル}ボレート、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム テトラキス(ペンタフルオロ

フェニル)ボレート、4-メチルフエニルジフエニルスルホニウム テトラフェニルガレ  
ート、4-メチルフエニルジフエニルスルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ガ  
レート、3-メチルフエニルジフエニルスルホニウム パークロレート、3-メチルフエニル  
ジフエニルスルホニウム テトラフルオロボレート、3-メチルフエニルジフエニルスルホ  
ニウム ヘキサフルオロホスフェート、3-メチルフエニルジフエニルスルホニウム ヘキ  
サフルオロアルセネート、3-メチルフエニルジフエニルスルホニウム ヘキサフルオロア  
ンチモネート、3-メチルフエニルジフエニルスルホニウム テトラフェニルボレート、3-  
メチルフエニルジフエニルスルホニウム テトラキス {3,5-ビス(トリフルオロメチル)フ  
エニル} ボレート、3-メチルフエニルジフエニルスルホニウム テトラキス(ペンタフルオ  
ロフェニル)ボレート、3-メチルフエニルジフエニルスルホニウム テトラフェニルガレ  
ート、3-メチルフエニルジフエニルスルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)  
ガレート、2-メチルフエニルジフエニルスルホニウム パークロレート、2-メチルフエニ  
ルジフエニルスルホニウム テトラフルオロボレート、2-メチルフエニルジフエニルスル  
ホニウム ヘキサフルオロホスフェート、2-メチルフエニルジフエニルスルホニウム ヘ  
キサフルオロアルセネート、2-メチルフエニルジフエニルスルホニウム ヘキサフルオロ  
アンチモネート、2-メチルフエニルジフエニルスルホニウム テトラフェニルボレート、  
2-メチルフエニルジフエニルスルホニウム テトラキス {3,5-ビス(トリフルオロメチル)  
フェニル} ボレート、2-メチルフエニルジフエニルスルホニウム テトラキス(ペンタフル  
オロフェニル)ボレート、2-メチルフエニルジフエニルスルホニウム テトラフェニルガ  
レート、2-メチルフエニルジフエニルスルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニ  
ル)ガレート、4-tert-ブチルフエニルジフエニルスルホニウム パークロレート、4-tert  
-ブチルフエニルジフエニルスルホニウム テトラフルオロボレート、4-tert-ブチルフエ  
ニルジフエニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、4-tert-ブチルフエニルジ  
フエニルスルホニウム ヘキサフルオロアルセネート、4-tert-ブチルフエニルジフエニ  
ルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、4-tert-ブチルフエニルジフエニス  
ルホニウム テトラフェニルボレート、4-tert-ブチルフエニルジフエニルスルホニウム  
 テトラキス {3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル} ボレート、4-tert-ブチルフエ  
ニルジフエニルスルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、4-tert-ブ  
チルフエニルジフエニルスルホニウム テトラフェニルガレート、4-tert-ブチルフエニ  
ルジフエニルスルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ガレート、4-シクロヘ  
キシルフエニルジフエニルスルホニウム パークロレート、4-シクロヘキシルフエニルジ  
フエニルスルホニウム テトラフルオロボレート、4-シクロヘキシルフエニルジフエニ  
ルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、4-シクロヘキシルフエニルジフエニ  
ルスルホニウム ヘキサフルオロアルセネート、4-シクロヘキシルフエニルジフエニ  
ルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、4-シクロヘキシルフエニルジフエ  
ニルスルホニウム テトラフェニルボレート、4-シクロヘキシルフエニルジフエニ  
ルスルホニウム テトラキス {3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル} ボレート、4-シ  
クロヘキシルフエニルジフエニルスルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニ  
ル)ボレート、4-シクロヘキシルフエニルジフエニルスルホニウム テトラフェニルガ  
レート、4-シクロヘキシルフエニルジフエニルスルホニウム パークロレート、4-メトキ  
シフェニルジフエニルスルホニウム テトラフルオロボレート、4-メトキシフェニルジ  
フエニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、4-メトキシフェニルジフエニ  
ルスルホニウム ヘキサフルオロアルセネート、4-メトキシフェニルジフエニルスル  
ホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、4-メトキシフェニルジフエニルスルホニ  
ウム テトラフェニルボレート、4-メトキシフェニルジフエニルスルホニウム テトラ  
キス {3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル} ボレート、4-メトキシフェニルジフ  
エニルスルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、4-メトキシフ  
エニルジフエニルスルホニウム テトラフェニルガレート、4-メトキシフェニルジフ  
エニルスルホニウム パークロレート、3-メトキシフェニルジフエニルスルホニウム

シフェニルジフェニルスルホニウム テトラフルオロボレート、3-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、3-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアルセネート、3-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、3-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム テトラフルオロボレート、3-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム テトラフルオロメチルフェニルボレート、3-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム テトラキス{3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル}ボレート、3-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム テトラフェニルガレート、3-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、4-n-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム パークロレート、4-n-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム テトラフルオロボレート、4-n-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、4-n-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアルセネート、4-n-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム テトラフェニルボレート、4-n-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム テトラキス{3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル}ボレート、4-n-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、4-n-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム テトラフェニルガレート、4-n-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム パークロレート、2-n-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム テトラフルオロボレート、2-n-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、2-n-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアルセネート、2-n-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、2-n-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム テトラフェニルボレート、2-n-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム テトラキス{3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル}ボレート、2-n-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム テトラフェニルガレート、2-n-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、4-tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム パークロレート、4-tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム テトラフルオロボレート、4-tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、4-tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアルセネート、4-tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、4-tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム テトラフェニルボレート、4-tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム テトラキス{3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル}ボレート、4-tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、4-tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム テトラフェニルガレート、4-tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、2,4,6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム パークロレート、2,4,6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム テトラフルオロボレート、2,4,6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、2,4,



出証特 2 0 0 4 - 3 0 5 1 8 0 9

ト、1-ナフチルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアルセネート、1-ナフチルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、1-ナフチルジフェニルスルホニウム テトラフェニルボレート、1-ナフチルジフェニルスルホニウム テトラキス{3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル}ボレート、1-ナフチルジフェニルスルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、1-ナフチルジフェニルスルホニウム テトラフェニルガレート、1-ナフチルジフェニルスルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ガレート、ビス(4-フルオロフェニル)フェニルスルホニウム パークロレート、ビス(4-フルオロフェニル)フェニルスルホニウム テトラフルオロボレート、ビス(4-フルオロフェニル)フェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、ビス(4-フルオロフェニル)フェニルスルホニウム ヘキサフルオロアルセネート、ビス(4-フルオロフェニル)フェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ビス(4-フルオロフェニル)フェニルスルホニウム テトラフェニルボレート、ビス(4-フルオロフェニル)フェニルスルホニウム テトラキス{3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル}ボレート、ビス(4-フルオロフェニル)フェニルスルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ビス(4-フルオロフェニル)フェニルスルホニウム テトラフェニルガレート、ビス(4-フルオロフェニル)フェニルスルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ガレート、ビス(4-クロロフェニル)フェニルスルホニウム パークロレート、ビス(4-クロロフェニル)フェニルスルホニウム テトラフルオロボレート、ビス(4-クロロフェニル)フェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、ビス(4-クロロフェニル)フェニルスルホニウム ヘキサフルオロアルセネート、ビス(4-クロロフェニル)フェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ビス(4-クロロフェニル)フェニルスルホニウム テトラフェニルボレート、ビス(4-クロロフェニル)フェニルスルホニウム テトラキス{3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル}ボレート、ビス(4-クロロフェニル)フェニルスルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ビス(4-クロロフェニル)フェニルスルホニウム テトラフェニルガレート、ビス(4-クロロフェニル)フェニルスルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ガレート、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルスルホニウム パークロレート、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルスルホニウム テトラフルオロボレート、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルスルホニウム ヘキサフルオロアルセネート、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルスルホニウム テトラフェニルボレート、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルスルホニウム テトラキス{3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル}ボレート、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルスルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルスルホニウム テトラフェニルガレート、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルスルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ガレート等が挙げられる。

#### 【0068】

一般式〔4〕で示されるスルホニウム塩は、例えば以下の如く製造し得る。  
即ち、一般式〔1〕で示されるジアリールスルホキシドを、適当な溶媒に溶解させ、これに酸素原子に対して親和性の高い活性化剤（以下、本発明に係る活性化剤と略記する。）を添加し、均一な溶液とする。一方、一般式〔2〕で示されるアリールグリニャール試薬を常法に従って調製し、これに先に調製した当該ジアリールスルホキシド及び本発明に係る活性化剤の均一溶液を-78～50℃で添加した後、0.1～2時間攪拌反応させる。反応終了後、得られた反応液を0～50℃で一般式〔3〕で示される強酸又はその塩と反応させることにより、一般式〔4〕で示されるトリアリールスルホニウム塩が得られる。

#### 【0069】

一般式〔1〕で示されるジアリールスルホキシドは、市販品を用いてもよいし、常法（例えばBer., 23, 1844(1890)、J. Chem. Soc. (C), 2424(1969)等参照。）により適宜製造したものを用いてもよい。

一般式〔2〕で示されるアリールグリニャール試薬は、市販品を用いてもよいし、常法



により適宜製造したものを使用してもよい。

【0070】

本発明に係る活性化剤の使用量は、使用する一般式〔1〕で示されるジアリールスルホキシド、一般式〔2〕で示されるアリールグリニャール試薬及び溶媒の種類によっても異なるが、当該ジアリールスルホキシドに対して、下限が順に好ましく、3、4、4.5当量、上限が順に好ましく、7.5、7、6当量であり、また、当該アリールグリニャール試薬に対して、下限が順に好ましく、1.2、1.6、1.8当量、上限が順に好ましく、3、2.8、2.4当量である。

【0071】

一般式〔2〕で示されるアリールグリニャール試薬の使用量は、使用する一般式〔1〕で示されるジアリールスルホキシド及び溶媒の種類によっても異なるが、当該ジアリールスルホキシドに対して、1.0～10当量、好ましくは2.0～5.0当量である。

【0072】

使用する反応溶媒としては、例えばエチルエーテル、イソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、tert-ブチルメチルエーテル、シクロペンチルメチルエーテル等のエーテル類、例えば塩化メチレン、臭化メチレン、1,2-ジクロロエタン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類、例えばベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類等が挙げられ、これらは単独で用いても二種以上を適宜組み合わせ用いてもよい。

【0073】

また、本発明の方法により得られたトリアリールスルホニウム塩のうち、ハロゲン塩のものは、更に、常法（例えば国際公開第WO02/092559号公報等参照。）に従って、これを例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類に溶解し、酸化銀で処理した後、1.0～5.0倍モルの各種酸を添加し、生じたハロゲン化銀を濾去した後、アルコール類を留去し、例えば塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン等の有機溶媒に再び溶解する。得られた溶液を水洗した後、減圧濃縮すれば、カウンターアニオンであるハロゲン原子が目的とする酸由来のカウンターアニオンへ置換されたトリアリールスルホニウム塩が得られる。

【0074】

また、2層系で反応を行う場合は、例えば塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン等の有機溶媒と水との2層系の溶媒にトリアリールスルホニウム塩を溶解し、1.0～5.0倍モルの各種酸又はアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩を添加し反応させる。反応終了後、得られた反応液を水洗した後減圧濃縮すれば、カウンターアニオンであるハロゲン原子が目的とする酸由来のカウンターアニオンへ置換されたトリアリールスルホニウム塩が得られる。

反応後の後処理は、この分野に於いて通常行われる後処理法に準じて行えばよい。

【0075】

本発明のトリアリールスルホニウム塩の製造法は、本発明に係る活性化剤をこれまで用いられてきた量以上に使用することにより、従来法が有していた、例えば高温下での過酷な条件（例えば加熱還流操作、溶融反応等。）を必要とする、亜硫酸ガスを発生する、大量のアルミニウム廃液を排出する、カチオン部の3つの芳香環が同一のスルホニウム塩しか合成できない、不純物として副生成物を含有する等の問題点を有することなく、効率よく高収率で本発明に係るトリアリールスルホニウム塩を製造し得る。

【0076】

また、本発明に係るトリアリールスルホニウム塩は、常法に従って目的とするアニオン由来の化合物と反応させることにより、目的とするカウンターアニオンに交換されたトリアリールスルホニウム塩を製造し得る。

【0077】

更に、本発明の方法により製造されたトリアリールスルホニウム塩は副生成物含量が極めて低いため、これを酸発生剤として使用した場合には、例えば超微細パターンのプロファイルや側壁の荒れを改善することができる、矩形でエッジラフネスの小さい良好なパターンが形成され得る等の効果が期待できる。

【0078】

以下、実施例及び比較例によって本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらによって何ら限定されるものではない。

【実施例】

【0079】

実施例 1. 4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム プロマイドの合成

4-ブロモトルエンとマグネシウムとを原料とし、テトラヒドロフラン (THF) を溶媒として常法により調製した4-メチルフェニルグリニャール試薬 1.32L (1.88mol, 1.42mol/L, 2.5equiv.) にジフェニルスルホキシド 151.71g (0.75mol, 1equiv.) とクロロトリメチルシラン 407.25g (3.75mol, 5equiv.) (TMSCl) とを THF 0.6L に溶解させた溶液を -5℃ ~ 室温で添加した後、30分間攪拌反応させた。反応終了後、得られた反応液を 12% 臭化水素酸 1.1L に注入し、ジクロロメタン 1.8L で 2 回抽出した。得られた目的物を洗浄した後、濃縮乾固し、アセトン 1.8L で結晶化することにより、目的物 203.7g を白色結晶として得た (収率 76%)。物性データを表 1 に示す。

【0080】

実施例 2 ~ 16. 各種スルホニウム塩の合成

アリールハライドとして実施例 1 で使用した 4-ブロモトルエンの代わりに表 1 ~ 4 に示す所定のアリールハライドを使用した以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、目的物を得た。その結果を表 1 ~ 4 に示す。

【0081】

実施例 17 ~ 23. 各種スルホニウム塩の合成

アリールハライドとして実施例 1 で使用した 4-ブロモトルエンの代わりにプロモベンゼンを、スルホキシドとしてジフェニルスルホキシドの代わりに表 5 及び 6 に示す所定のスルホキシドを使用した以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、目的物を得た。その結果を表 5 及び 6 に示す。

【0082】

【表 1】

| 実施例 | アリールハライド*             | 目的物                              | 物性データ                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
|-----|-----------------------|----------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1   | 4-フルオロトルエン            | 4-メチルフェニルシフェニルホルモニウム フロマイド*      | 収率: 76%; m.p.: 243.1-243.6°C; $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ = 7.84-7.71(12H, m, Ph), 6.73(2H, d, $J$ =8.54Hz, Ph), 2.48(3H, s, $\text{CH}_3$ ); $\text{IR}(\text{KBr})(\text{cm}^{-1})$ =3069, 3045, 2984, 2359, 1591, 1475, 1446, 1309, 1188, 1155, 1066, 995, 808, 763, 686                                                                                                                                                                                                                                                         |
| 2   | 3-フルオロトルエン            | 3-メチルフェニルシフェニルホルモニウム フロマイド*      | 収率: 77%; m.p.: 126.7-128°C; $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ = 7.87-7.84(4H, m, Ph), 7.82-7.72 (6H, m, Ph), 7.64-7.57 (4H, m, Ph), 2.46(3H, s, $\text{CH}_3$ ); $\text{IR}(\text{KBr})(\text{cm}^{-1})$ =3440, 3079, 3030, 1622, 1599, 1476, 1445, 1317, 1068, 995, 789, 767, 750, 684                                                                                                                                                                                                                                                   |
| 3   | 2-フルオロトルエン            | 2-メチルフェニルシフェニルホルモニウム フロマイド*      | 収率: 64%, m.p.: 228.6-228.9°C; $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ = 7.86-7.73(10H, m, Ph), 7.68-7.65 (1H, m, Ph), 7.55-7.32 (2H, m, Ph), 7.09(1H, $J$ =8.30Hz, Ph), 2.66(3H, s, $\text{CH}_3$ ); $\text{IR}(\text{KBr})(\text{cm}^{-1})$ =3476, 3404, 3077, 2993, 2338, 1591, 1476, 1446, 1278, 1178, 1159, 1072, 995, 765, 688                                                                                                                                                                                                             |
| 4   | 1-フルオロ-4-tert-ブチルベンゼン | 4-tert-ブチルフェニルシフェニルホルモニウム フロマイド* | 収率: 79%; m.p.: 232.0-233.2°C; $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ = 7.87-7.70(14H, m, Ph), 1.35(9H, s, $(\text{CH}_3)_3$ ); $\text{IR}(\text{KBr})(\text{cm}^{-1})$ =3045, 2966, 1587, 1473, 1444, 1396, 1363, 1309, 1194, 1178, 1113, 1072, 995, 852, 823, 763, 688                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| 5   | 1-フルオロ-4-シクロヘキシルベンゼン  | 4-シクロヘキシルフェニルシフェニルホルモニウム フロマイド*  | 収率: 93%; m.p.: 232.0-233.2°C; $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ = 7.85-7.54(12H, m, Ph), 7.54-7.51(2H, m, Ph), 2.61(1H, dt, $J$ =6.35Hz, $J$ =2.44Hz, CH), 1.95-1.81(4H, m, $\text{CH}_2$ ), 1.76(1H, dddd, $J$ =1.47Hz, $J$ =2.68Hz, $J$ =8.00Hz, $J$ =13.03Hz, CH), 1.30-1.19(4H, m, $\text{CH}_{2w}$ ), 1.25(1H, dddd, $J$ =3.14Hz, $J$ =7.20Hz, $J$ =8.70Hz, $J$ =25.64Hz, $\text{CH}_2$ ); $\text{IR}(\text{KBr})(\text{cm}^{-1})$ =3412, 2924, 2851, 2091, 1585, 1475, 1444, 1410, 1327, 1186, 1111, 1068, 1022, 997, 835, 754, 684 |

【0083】

【表2】

| 実施例 | アリールハライド               | 目的物                               | 物性データ                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
|-----|------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 6   | 1-ブトモ-4-メトキシベンゼン       | 4-メトキシフェニルシフェニルホルモニウム ブトマイト       | 収率: 91%; m.p.: 155.0-156.3°C; <sup>1</sup> H-NMR(400MHz, CDCl <sub>3</sub> ) δ=7.89(2H, dd, J=1.95Hz, J=7.08Hz, Ph), 7.80-7.68(10H, m, Ph), 7.23(2H, dd, J=1.95Hz, J=7.08Hz, Ph), 3.92(3H, s, CH <sub>3</sub> O); IR(KBr)(cm <sup>-1</sup> )=3481, 3393, 3080, 2841, 2575, 2019, 1587, 1495, 1475, 1444, 1415, 1311, 1269, 1178, 1116, 1070, 1016, 939, 856, 837, 798, 756, 686                                                                                                                                                         |
| 7   | 1-ブトモ-3-メトキシベンゼン       | 3-メトキシフェニルシフェニルホルモニウム ブトマイト       | 収率: 77%; m.p.: 88.4-89.8°C; <sup>1</sup> H-NMR(400MHz, CDCl <sub>3</sub> ) δ=7.89-7.83(4H, m, Ph), 7.80-7.67(6H, m, Ph), 7.63(1H, s, Ph), 7.59(1H, t, J=8.18Hz, Ph), 7.25(1H, d, J=8.18Hz, Ph), 7.21(1H, d, J=8.18Hz, Ph), 3.89(3H, s, CH <sub>3</sub> O); IR(KBr)(cm <sup>-1</sup> )=3466, 3387, 3084, 3032, 3015, 2976, 2839, 1591, 1483, 1444, 1427, 1286, 1250, 1188, 1072, 1032, 997, 875, 785, 761, 684                                                                                                                           |
| 8   | 1-ブトモ-2-フトリキシベンゼン      | 4-ブトリキシフェニルシフェニルホルモニウム ブトマイト      | 収率: 78%; m.p.: 130.4-132.5°C; <sup>1</sup> H-NMR(400MHz, CDCl <sub>3</sub> ) δ=7.87(2H, d, J=8.79Hz, Ph), 7.80-7.68(10H, m, Ph), 7.19(2H, d, J=9.03Hz, Ph), 4.06(2H, t, J=6.34Hz, OCH <sub>2</sub> ), 1.79(2H, dt, J=6.34Hz, J=21.49, CH <sub>2</sub> ), 1.49(2H, dq, J=7.45Hz, J=21.49Hz, CH <sub>2</sub> ), 0.97(3H, t, J=7.45Hz, CH <sub>3</sub> ); IR(KBr)(cm <sup>-1</sup> )=3483, 3406, 3192, 3080, 3022, 2957, 2874, 2575, 1900, 1767, 1682, 1587, 1475, 1444, 1415, 1309, 1261, 1178, 1120, 1068, 1022, 999, 964, 856, 763, 688 |
| 9   | 1-ブトモ-4-tert-ブトリキシベンゼン | 4-tert-ブトリキシフェニルシフェニルホルモニウム ブトマイト | 収率: 40%; m.p.: 89.4-95.5°C; <sup>1</sup> H-NMR(400MHz, CDCl <sub>3</sub> ) δ=7.86-7.81(6H, m, Ph), 7.74-7.28(6H, m, Ph), 7.23(2H, d, J=9.03Hz, Ph), 1.49(9H, s, CH <sub>3</sub> ); IR(KBr)(cm <sup>-1</sup> )=3053, 2972, 2872, 1579, 1491, 1475, 1442, 1396, 1369, 1253, 1163, 1068, 997, 898, 866, 765, 744, 684                                                                                                                                                                                                                      |

【0084】

【表3】

| 実施例 | アリールハライド*                             | 目的物                                                  | 物性データ                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
|-----|---------------------------------------|------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 10  | 1-ブ*ロモ-4-メ<br>チルチオヘ*ンセ*ン              | 4-メチルチオフェニルシ*<br>フェニルホルモニウム ブ*ロ<br>マイト*              | 収率: 83%; m.p.: 160.8-161.8°C; <sup>1</sup> H-NMR(400M<br>Hz, CDCl <sub>3</sub> ) δ=7.86-7.78(6H, m, Ph), 7.76-7.69(<br>6H, m, Ph), 7.48(2H, d, J=8.54Hz, Ph), 2.53(3<br>H, s, CH <sub>3</sub> S); IR(KBr)(cm <sup>-1</sup> )= 3447, 3045, 2990,<br>2943, 1566, 1547, 1475, 1441, 1402, 1313, 1<br>201, 1178, 1099, 1062, 997, 825, 804, 761, 7<br>48, 682                              |
| 11  | 1-ブ*ロモ-2,4<br>,6-トリメチルヘ*<br>ンセ*ン      | 2,4,6-トリメチルフェ<br>ニルシ*フェニルホルモニウ<br>ム ブ*ロマイト*          | 収率: 23%; m.p.: 202.0-202.6°C; <sup>1</sup> H-NMR(400M<br>Hz, CDCl <sub>3</sub> ) δ=7.80-7.76(6H, m, Ph), 7.70-7.68(<br>4H, m, Ph), 7.23(2H, s, Ph), 2.43(3H, s, CH <sub>3</sub> ),<br>2.36(6H, s, CH <sub>3</sub> ); IR(KBr)(cm <sup>-1</sup> )= 3449, 3387, 3<br>057, 2991, 1597, 1572, 1471, 1446, 1385, 13<br>00, 1172, 1039, 997, 879, 754, 686                                    |
| 12  | 1-ブ*ロモ-3,5<br>-ジ*メチル-4-メ<br>トキシヘ*ンセ*ン | 3,5-ジ*メチル-4-メ<br>トキシフェニルシ*フェニル<br>ホルモニウム ブ*ロマイト<br>* | 収率: 84%; m.p.: 174.2-175.2°C; <sup>1</sup> H-NMR(400M<br>Hz, CDCl <sub>3</sub> ) δ=7.86-7.41 (4H, m, Ph), 7.75-7.69<br>(6H, m, Ph), 7.50(2H, s, Ph), 3.81(3H, s, OCH <sub>3</sub><br>) , 2.35(6H, s, CH <sub>3</sub> ); IR(KBr)(cm <sup>-1</sup> )= 3474, 3406,<br>3047, 3005, 2982, 2918, 1574, 1475, 1446, 1<br>402, 1313, 1275, 1230, 1169, 1111, 1072, 99<br>9, 893, 767, 752, 684 |
| 13  | 1-ブ*ロモ-4-フ<br>ルオロヘ*ンセ*ン               | 4-フルオロフェニルシ*フ<br>ェニルホルモニウム ブ*ロ<br>マイト*               | 収率: 66%; m.p.: 222.0-223.2°C; <sup>1</sup> H-NMR(400M<br>Hz, CDCl <sub>3</sub> ) δ=8.11-8.07(2H, m, Ph), 7.88-7.86(<br>4H, m, Ph), 7.79-7.69(6H, m, Ph), 7.44-7.39(2<br>H, m, Ph); IR(KBr)(cm <sup>-1</sup> )= 3466, 3071, 3015, 2<br>986, 1587, 1491, 1446, 1404, 1309, 1240, 11<br>65, 1103, 1066, 995, 844, 815, 756, 686                                                           |
| 14  | 1-ブ*ロモ-4-ク<br>ロロヘ*ンセ*ン                | 4-クロロフェニルシ*フェ<br>ニルホルモニウム ブ*ロマ<br>イト*                | 収率: 66%; m.p.: 221.6-222.6°C; <sup>1</sup> H-NMR(400M<br>Hz, CDCl <sub>3</sub> ) δ=8.05-7.73(6H, m, Ph), 7.72-7.61(<br>8H, m, Ph); IR(KBr)(cm <sup>-1</sup> )= 3478, 3069, 3003,<br>2953, 1570, 1475, 1446, 1400, 1313, 1282, 1<br>184, 1091, 1068, 1008, 997, 933, 841, 815, 7<br>54, 684                                                                                             |

【0085】

【表 4】

| 実施例 | アリールハライド               | 目的物                             | 物性データ                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
|-----|------------------------|---------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 15  | 1-フルオロ-4-トリフルオロメチルベンゼン | 4-トリフルオロメチルフェニルシフェニルルホニウムフルオライド | 収率: 72%; m.p.: 221.6-222.6°C; $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ = 8.18(2H, d, $J$ =8.30Hz, Ph), 7.96-7.94(6H, m, Ph), 7.82-7.72(6H, m, Ph); $\text{IR}(\text{KBr})(\text{cm}^{-1})$ = 3439, 3026, 1604, 1477, 1446, 1402, 1325, 1176, 1134, 1060, 1010, 844, 752, 702, 684                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| 16  | 1-フルオロ-ナフタレン           | 1-ナフチルシフェニルルホニウムフルオライド          | 収率: 42%; m.p.: 193.9-195.3°C; $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ = 8.37(1H, d, $J$ =8.06Hz, $\text{C}_{10}\text{H}_7$ ), 8.29(1H, d, $J$ =8.30Hz, $\text{C}_{10}\text{H}_7$ ), 8.07(1H, d, $J$ =7.81Hz, $\text{C}_{10}\text{H}_7$ ), 7.92-7.88(4H, m, Ph), 7.83-7.67(9H, m, Ph, $\text{C}_{10}\text{H}_7$ ), 7.48(1H, d, $J$ =7.66Hz, $\text{C}_{10}\text{H}_7$ ); $\text{IR}(\text{KBr})(\text{cm}^{-1})$ = 3460, 3391, 3049, 1618, 1593, 1504, 1475, 1446, 1367, 1346, 1323, 1290, 1265, 1165, 1070, 997, 943, 864, 806, 779, 763, 688, 661 |

【0086】

【表 5】

| 実施例 | スルホキシド*                    | 目的物                                   | 物性データ                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
|-----|----------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 17  | ビス(4-メチルフェニル)スルホキシド*       | ビス(4-メチルフェニル)フェニルスルホニウム フォーマイト*       | 収率: 90%; m.p.: 207.8-208.9°C; <sup>1</sup> H-NMR(400MHz, CDCl <sub>3</sub> ) δ = 7.78(2H, d, J=7.81Hz, Ph), 7.73-7.68(7H, m, Ph), 7.48(4H, d, J=8.55Hz, Ph), 2.45(6H, s, CH <sub>3</sub> ); IR(KBr)(cm <sup>-1</sup> ) = 3617, 3065, 3003, 2955, 1589, 1491, 1443, 1402, 1315, 1290, 1186, 1124, 1068, 1014, 825, 806, 760, 688 |
| 18  | ビス(4-メトキシフェニル)スルホキシド*      | ビス(4-メトキシフェニル)フェニルスルホニウム フォーマイト*      | 収率: 94%; 無色油状物; <sup>1</sup> H-NMR(400MHz, CDCl <sub>3</sub> ) δ = 7.81(4H, d, J=8.79Hz, Ph), 7.72-7.69(5H, m, Ph), 7.20(4H, d, J=8.79Hz, Ph), 3.90(6H, s, OCH <sub>3</sub> ); IR(KBr)(cm <sup>-1</sup> ) = 3400, 3086, 2976, 2841, 2575, 1589, 1495, 1445, 1416, 1311, 1271, 1180, 1126, 1076, 1018, 837, 798, 752, 686        |
| 19  | ビス(4-tert-ブチルフェニル)スルホキシド*  | ビス(4-tert-ブチルフェニル)フェニルスルホニウム フォーマイト*  | 収率: 91%; m.p.: 245.6-245.9°C; <sup>1</sup> H-NMR(400MHz, CDCl <sub>3</sub> ) δ = 7.86-7.82(6H, m, Ph), 7.76-7.71(7H, m, Ph), 1.35(9H, s, CH <sub>3</sub> ); IR(KBr)(cm <sup>-1</sup> ) = 3067, 2964, 2872, 1587, 1493, 1471, 1446, 1400, 1363, 1269, 1203, 1117, 1072, 1009, 997, 850, 837, 767, 690                            |
| 20  | ビス(4-トリフルオロメチルフェニル)スルホキシド* | ビス(4-トリフルオロメチルフェニル)フェニルスルホニウム フォーマイト* | 収率: 39%; m.p.: 283.9-284.8°C; <sup>1</sup> H-NMR(400MHz, CDCl <sub>3</sub> ) δ = 7.87-7.85(6H, m, Ph), 7.81-7.04(7H, m, Ph); IR(KBr)(cm <sup>-1</sup> ) = 3073, 3046, 2985, 1578, 1477, 1447, 1327, 1138, 1062, 995, 837, 769, 750, 684                                                                                         |
| 21  | ビス(4-フルオロフェニル)スルホキシド*      | ビス(4-フルオロフェニル)フェニルスルホニウム フォーマイト*      | 収率: 72%; m.p.: 241.6-242.1°C; <sup>1</sup> H-NMR(400MHz, CDCl <sub>3</sub> ) δ = 8.13-8.09(4H, m, Ph), 7.89-7.86(2H, m, Ph), 7.79-7.70(3H, m, Ph), 7.46-7.41(4H, m, Ph); IR(KBr)(cm <sup>-1</sup> ) = 3574, 3480, 3090, 3047, 3018, 2976, 1585, 1491, 1448, 1408, 1300, 1240, 1163, 1105, 1070, 1008, 848, 814, 756, 686        |
| 22  | ビス(4-クロロフェニル)スルホキシド*       | ビス(4-クロロフェニル)フェニルスルホニウム フォーマイト*       | 収率: 66%; m.p.: 179.3-180.4°C; <sup>1</sup> H-NMR(400MHz, CDCl <sub>3</sub> ) δ = 8.02-7.98(3H, m, Ph), 7.92-7.76(2H, m, Ph), 7.75-7.65(8H, m, Ph); IR(KBr)(cm <sup>-1</sup> ) = 3069, 2984, 1570, 1475, 1446, 1394, 1309, 1157, 1039, 1064, 997, 829, 769, 746, 686                                                             |

【0087】

【表 6】

| 実施例 | スルホキシド*                | 目的物                               | 物性データ                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
|-----|------------------------|-----------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 23  | ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホキシド* | ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルスルホニウム フォーマイト* | 収率: 69%; m.p.: 252.6-253.0°C; <sup>1</sup> H-NMR(400MHz, CDCl <sub>3</sub> ) δ = 7.80-7.70(3H, m, Ph), 7.64-7.62(6H, m, Ph), 7.13-7.10(4H, m, Ph), 3.30-3.29(2H, brd, OH); IR(KBr)(cm <sup>-1</sup> ) = 3061, 1595, 1579, 1496, 1441, 1342, 1288, 1224, 1109, 1072, 846, 744, 719, 679 |

【0088】

尚、実施例 1～23 について、副生成物の副生率を高速液体クロマトグラフィー〔波長  
出証特 2004-3051809

: 237nm、流速: 0.75ml/min、移動相: 6mM テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド (TPAH) 含有水-アセトニトリル溶液 (水/アセトニトリル=13/7) (pH7.0)、測定時間: 30min] により測定した結果、副生成物の生成は見られなかった。

# 【0089】

比較例 1 及び実験例 1～6. 本発明に係る活性化剤の当量関係

実施例 1 で使用した TMSCl の当量 (5 equiv.) を下記の如き当量で使用した以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、目的物である 4-メチルフェニルジフェニルスルホニウムブロマイドを得た。得られた目的物、トリフェニルスルホニウムブロマイド (副生物 1) 及びビス (4-メチルフェニル) フェニルスルホニウムブロマイド (副生物 2) の収率を表 7 に示す。

# 【0090】

【表 7】

|                  | Grignard 試薬 /<br>ジフェニルスルホキシド (equiv.) | TMSCl /<br>ジフェニルスルホキシド (equiv.) | 目的物<br>(%) | 副生物 1<br>(%) | 副生物 2<br>(%) |
|------------------|---------------------------------------|---------------------------------|------------|--------------|--------------|
| 比較例 1            | 2.5                                   | 2.5                             | 59         | 3            | 2            |
| 実験例 1            | 2.5                                   | 3.0                             | 72         | 2            | 1            |
| 実験例 2            | 2.5                                   | 4.0                             | 72         | 1            | —            |
| 実験例 3<br>(実施例 1) | 2.5                                   | 5.0                             | 76         | —            | —            |
| 実験例 4            | 2.5                                   | 6.0                             | 68         | —            | —            |
| 実験例 5            | 2.5                                   | 7.0                             | 70         | —            | —            |
| 実験例 6            | 2.5                                   | 7.5                             | 70         | —            | —            |

# 【0091】

表 5 の結果から明らかなように、比較例 1 と実験例 1～6 の結果を比較すると、比較例 1 が副生物の生成が見られ且つ目的物の収率も低いのに対して、実施例 1～6 は高収率且つ副生成物の副生率が極めて少ないことがわかる。特に、実験例 3～6 では副生成物の生成は全く見られないことが分かる。

以上の結果から、本発明に係る活性化剤をジアリールスルホキシド 1 当量に対して、通常 3～7.5 当量、好ましくは 4～7 当量、より好ましくは 4.5～6 当量使用すると、副生成物の生成が抑制されることが分かる。



## 【書類名】 要約書

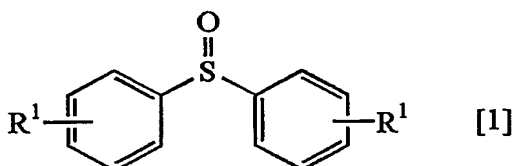
## 【要約】

## 【課題】

カチオン部の3つの芳香環のうち1つの芳香環のみが構造の異なるトリアリールスルホニウム塩（以下、本発明に係るトリアリールスルホニウム塩と略記する。）を、副生成物を生ずることなく、効率よく高収率で製造し得る方法を提供すること

## 【解決手段】

一般式 [1]



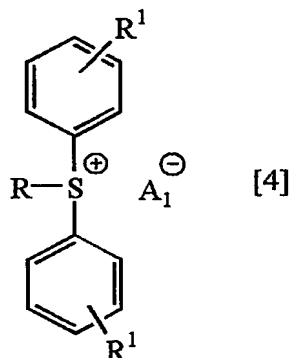
（式中、2つの $R^1$  は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ハロ低級アルキル基、アルコキシ基、アシル基、ヒドロキシ基、アミノ基、ニトロ基又はシアノ基を表す。）で示されるジアリールスルホキシドと一般式 [2]

$RMgX$  [2]

（式中、 $R$  は、ハロゲン原子、アルキル基、ハロ低級アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、 $N$ -アルキルカルバモイル基及びカルバモイル基から選ばれる置換基を有していてもよいアリール基を表し、当該置換基は上記一般式 [1] に於ける $R^1$  とは異なるものであり、 $X$  はハロゲン原子を表す。）で示されるアリールグリニャール試薬とを、当該ジアリールスルホキシドに対して3～7.5当量の、酸素に対して親和性の高い活性化剤共存下に反応させた後、一般式 [3]

$HA_1$  [3]

（式中、 $A_1$  は強酸残基を表す。）で示される強酸又はその塩を反応させることを特徴とする、一般式 [4]



（式中、 $R$ 、 $R^1$  及び $A_1$  は前記に同じ。）で示されるトリアリールスルホニウム塩の製造法。

## 【選択図】

なし。

認定・付加情報

|         |                          |
|---------|--------------------------|
| 特許出願の番号 | 特願 2 0 0 3 - 3 6 0 7 7 4 |
| 受付番号    | 5 0 3 0 1 7 4 5 4 9 0    |
| 書類名     | 特許願                      |
| 担当官     | 第一担当上席 0 0 9 0           |
| 作成日     | 平成 1 5 年 1 0 月 2 2 日     |

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年10月21日

特願 2 0 0 3 - 3 6 0 7 7 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 2 5 2 3 0 0 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区道修町 3 丁目 1 番 2 号

氏 名

和光純薬工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record.**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**